

PRV

PATENT- OCH REGISTRERINGSVERKET
Patentavdelningen



**Intyg
Certificate**

Härmed intygas att bifogade kopior överensstämmer med de handlingar som ursprungligen ingivits till Patent- och registreringsverket i nedanmänta ansökan.

REC'D 17 DEC 2003

WIPO

PCT

This is to certify that the annexed is a true copy of the documents as originally filed with the Patent- and Registration Office in connection with the following patent application.

(71) Sökande Totalförsvarets forskningsinstitut, Stockholm SE
Applicant (s)

(21) Patentansökningsnummer 0203520-2
Patent application number

(86) Ingivningsdatum 2002-11-28
Date of filing

Stockholm, 2003-12-08

För Patent- och registreringsverket
For the Patent- and Registration Office

Lisa Junegren

Avgift
Fee

Best Available Copy

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Sätt att förbättra aluminiumbränslepartiklars brinnhastighet och antändbarhet samt
ett så modifierat aluminiumbränsle

Uppfinningen avser ett sätt att förbättra aluminiumbränslepartiklars brinnhastighet
och antändbarhet samt ett så modifierat aluminiumbränsle för användning i krut-
och sprängämneskompositioner och pyrotekniska satser.

Partikelformigt aluminiumbränsle, t.ex. i form av pulver, flakes eller fibrer, används
bl.a. i raketkrut för att uppnå en hög specifik impuls och i sprängämneskompositio-
ner för att öka laddningens arbetsförmåga. En nackdel med aluminiumbränsle är att
det kräver en mycket hög temperatur för att tända. En första förutsättning för
förbränning är att oxidationsmedlet, dvs. oxiderande gaser, kan komma i kontakt
med bränslet. Aluminium har naturligt ett skyddande oxidskikt på ytan. Det är detta
oxidskikt som gör att aluminium kan blandas med oxidatorer och sprängämnen i
krut- och sprängämneskompositioner utan stora risker eftersom grundämnet i sig är
mycket reaktivt. Tyvärr är oxidskiktet ett stort hinder vid förbränning eftersom det
hindrar oxidationsmedlet att komma i kontakt med bränslet. Normalt måste ytan av
aluminiumpartikeln hettas upp tills oxidskiktet förångas, vilket kräver en temperatur
över 2000°C. Denna höga temperatur måste dessutom upprätthållas under hela
förbränningsprocessen, annars släcks aluminiumpartikeln genom att ett nytt oxid-
skikt bildas. Den höga temperaturen måste initialt åstadkommas genom förbränning
av andra energetiska material i kompositionen, vilket begränsar det möjliga valet av
dessa material. Även en liten sänkning av antändningstemperaturen gör en stor
skillnad på brännbarheten för aluminiumbränslet. Om gränstemperaturen kan
sänkas med bara några hundra grader, betyder det att mycket fler energetiska
material kan antända aluminiumbränslet effektivt.

Det är tidigare känt att blanda fluorider, främst alkalimetallfluorider, i metallbränsle-
innehållande krutkompositioner för att förbättra kompositionens brinnegenskaper.
Relativt stora tillsatser har dock krävts för att ge effekt. Eftersom metallfluorider i sig
inte är ett energetiskt material, medför stora fluoridtillsatser en nedsättning av
kompositionens prestanda.

US 4,017,342 beskriver ett sätt att förbättra brinnegenskaperna för aluminiumpulver
genom att behandla pulvret med fluorvätegas. Gasmolekylerna uppges penetrera
oxidskiktet och reagera med underliggande ren aluminium och efter viss tids

behandling ge en aluminiumfluoridbeläggning, vilken sänker metallpulvrets antändningstemperatur och ökar dess brinnhastighet. Sättet har dock förfarings tekniska nackdelar genom att det är en gas-fastfas-reaktion som involverar hanterandet av mycket aggressiv fluorvätegas.

5

Syftet med föreliggande uppfinning är att åstadkomma en ytterligare förbättring av antändbarhet och brinnhastighet för ett partikelformigt aluminiumbränsle.
Ytterligare ett syfte är att åstadkomma ett förbättrat aluminiumbränsle genom en enkel behandling av aluminiumbränslepartiklar med en vattenlösning.

10

Detta uppnås genom ett sätt och ett aluminiumbränsle som definieras i patentkraven.

Enligt uppfinningen behandlas det partikelformiga aluminiumbränslet med en
15 vattenlösning av fluorvätesyra och ett fluorid- och/eller komplexfluoridsalt av en alkali metal och/eller jordalkalimetal. Lösningen reagerar med partikelns oxidskikt och ger upphov till ett ytskikt av ett fluoridkomplex på bränslepartikeln.

Vid partikelns antändning, smälter fluoridkomplexet och löser eventuella rester av
20 oxidskiktet och förångas därefter vid relativt låg temperatur så att rent aluminium exponeras för reaktion med oxiderande gaser.

Processen är enkel att utföra. Aluminiumbränslepartiklar, t.ex. pulver, bringas i
kontakt med behandlingslösningen varvid pulvret etsas av den utspädda fluorvätesyran, som kan lösa aluminiumoxiden på partiklarnas yta och ersätta syreatomer
25 med fluor. Aluminiumet löses då som aluminiumtrifluorid i syran men genom att lösningen samtidigt innehåller joner som reagerar med den bildade aluminiumfluoriden till fluoridkomplex, bildas ett skyddande skikt av detta fluoridkomplex på aluminiumpartiklarnas yta.

30

Företrädesvis används en vattenlösning som har molförhållandet 1:1 med
avseende på alkali-/jordalkalimetallsalt och fluorvätesyra. Lösningens koncentration med avseende på fluorid kan variera inom vida gränser t.ex. 0,01-10 molar.
Aluminiumpartiklarna kan sättas till behandlingslösningen eller behandlingslösning
35 ningen kan sättas till en suspension av aluminiumpartiklarna i vatten. I det senare fallet används lämpligen en mer koncentrerad behandlingslösning. Temperaturen

- kan vara 0-100°C beroende på behandlingslösningens sammansättning. En del fluoridkomplex, t.ex. trinatriumhexafluoroaluminat, är delvis lösliga i vatten och lösligheten ökar med ökad temperatur, varför en lägre behandlingstemperatur, t.ex. 25-40°C, i vissa fall bör användas. Såsom belyses nedan kan dock behandlingslösningen modifieras med hänsyn till fluoridkomplexets löslighet så att även ytskikt av delvis lösliga fluoridkomplex kan framställas vid högre temperatur. Reaktionstemperaturen påverkar ytskiktets tjocklek och normalt blir ytskiktet tjockare ju högre behandlingstemperaturen är. En högre koncentration på lösningen ger också tjockare skikt.
- 10 Vid behandlingen utvecklas vätgas under en kort period när reaktionen startar. Beläggningen bildas mycket snabbt och processen stannar av sig själv när ett skyddande skikt av fluoridkomplex bildats på ytan av partiklarna. Bränslepartiklarna kan då filtreras av från lösningen och torkas. Under processen ska man tillse att lösningen förblir sur för att undvika basisk reaktion mellan hydroxidjoner och aluminium.
- 15 Lämpliga alkalimetallfluoriden i behandlingslösningen är natrium-, kalium-, rubidium- eller cesiumfluorid. Speciellt föredras natrium eller kalium. När motjonen är natrium bildas ett ytskikt av kryolit, som är ett välkänt lösningsmedel för aluminiumoxid. När motjonen är kalium är processen ännu enklare att genomföra eftersom den bildade ytbeläggningen, trikaliumhexafluoroaluminat, har mindre löslighet i syralösningen än kryolit. Ytskiktet blir tätare och skyddar bränslepartikeln bättre. Trikaliumhexafluoroaluminat smälter vid en lägre temperatur än kryolit och ger en större sänkning av aluminiumbränslets antändningstemperatur.
- 20 Komplexfluoriden i behandlingslösningen är företrädesvis en hexafluoroaluminat, AlF_6^{3-} och/eller hexafluorosilikat, SiF_6^{2-} . När behandlingslösningen förutom HF innehåller enbart en alkalimetallfluorid, måste relativt mycket aluminium lösas upp från aluminiumpartiklarna vid reaktionen innan lösningen blir mättad och fluoridkomplexet börjar bildas på partiklarnas yta. Om behandlingslösningen redan från början innehåller en komplexfluorid, minskar behovet av utlöst aluminium och utfällningen av fluoridkomplexet startar snabbare. Hexafluorosilikat i lösningen inlemmas i det bildade fluoridkomplexet tillsammans med in situ bildad och eventuell tillsatt hexafluoroaluminat. Närvaron av komplexfluorid i behandlingslösningen medför att man får en tätare beläggning, som gör aluminiumet stabilare mot t.ex. fukt och luft.
- 25

Ytskiktet kan även göras tjockare vilket är särskilt viktigt när relativt grova aluminiumpartiklar ($>80\mu\text{m}$) behandlas. En högre behandlingstemperatur kan användas när komplexfluorid finns närvarande i behandlingslösningen. Lösigheten hos komplexfluorider ökar med temperaturen och vid $+40^\circ\text{C}$ eller högre är den så pass hög att det kan vara svårt att erhålla en stabil beläggning om lösningen endast innehåller vätefluorid och alkalimetallfluorid. Aluminiumpartiklarna korroderas i stället kraftigt. Om behandlingslösningen i förväg mättas med komplexfluorid försvinner detta problem. Behandlingstemperaturen kan höjas och tjockare skikt av fluoridkomplex framställas.

- 5 10 Om man använder jordalkalimetaller som motjon till fluoriden eller komplexfluoriden i behandlingslösningen, får man ett ytskikt som är mycket mindre lösligt än när alkalimetall används som motjon. Detta kan utnyttjas på många sätt. Om man t.ex. har ett mycket fint pulver och endast önskar en så tunn beläggning av fluoridkomplex som möjligt, är det lämpligt att använda en jordalkalimettal, t.ex. magnesium, kalcium eller strontium, som motjon. Jordalkalimetallkomplexfluorider, t.ex. magnesiumhexafluoroaluminat eller magnesiumhexafluorosilikat, kan tillsättas behandlingslösningen vid framställning av extremt tunna ytskikt. Extremt tunna skikt kan åstadkommas genom att låga koncentrationer används i behandlingslösningen.
- 15 20 Närvaron av jordalkalimetallkomplexfluorid gör att allt upplöst aluminium omedelbart faller ut som fluoridkomplex på partiklarna trots den låga koncentrationen.

Behandlingslösningen kan förutom vätefluorid innehålla blandningar i alla kombinationer av två eller flera av alkalimetallfluorid, jordalkalimetallfluorid, alkalimetallkomplexfluorid och jordalkalimetallkomplexfluorid. Olika kombinationer kan utnyttjas för att ge önskad skiktstruktur och skiktjöcklek.

- 25 30 Skiktstrukturen kan även styras genom att processen utförs i flera steg genom att komponenter som ger ett mer svårslösligt fluoridkomplex tillsätts behandlingslösningen under pågående behandling. Processen kan t.ex. inledas med en behandlingslösning som innehåller HF och alkalimetallfluorid varefter jordalkalimetallfluorid och/eller jordalkalimetallkomplexfluorid tillsätts. Jordalkalimetalljoner kan även tillsättas i processens slutskede för att "tömma" lösningen på löst komplexfluorid, vilket ger ett tjockare ytskikt på aluminiumpartiklarna och mindre kvarvarande fluorid i avfallslösningen. Det tillsatta jordalkalimetallsaltet behöver i det fallet inte vara en
- 35

fluorid eller komplexfluorid utan kan vara ett godtyckligt, lösligt jordalkalimetallsalt, t.ex. kalciumklorid.

- Utförda TG-analyser under syrgas visar att efter behandlingen är bränslepartiklarna minst tre och i vissa fall femtio gånger reaktivare än före behandlingen. Aluminiumpulver behandlat på detta sätt kan antändas i luft genom att det hetas upp med en bunsenflamma, vilket inte är möjligt med obehandlat aluminium.
- Uppfinningen ska i det följande belysas med exempel och TG-kurvor (Thermo Gravimetric) för de enligt exemplen framställda aluminuimbränslepartiklarna och som jämförelse TG-kurvor för obehandlat aluminiumpulver och aluminiumpulver behandlat enbart med fluorvätesyra. TG-kurvorna visar den procentuella ökningen av partiklarnas vikt som funktion av temperaturen vid upphettning av ett partikelprov i syrgasatmosfär med vald konstant upphettningshastighet. Viktökningen indikerar hur provet oxiderats vid olika temperaturer. 188% motsvarar en fullständig oxidation av aluminiumpulvret till Al_2O_3 . Upphettningshastigheten har i samtliga fall varit $20^\circ\text{C}/\text{min}$, starttemperaturen 100°C och sluttemperaturen 1100°C . Syrgastillförseln har i samtliga fall varit $50 \text{ ml}/\text{min}$.
- Fig 1 visar TG-kurva för obehandlat Al-pulver;
Fig 2 visar TG-kurva för Al-pulver behandlat med fluorvätesyra;
Fig 3 visar TG-kurva för Al-pulver med ytskikt av trinatriumhexafluoroaluminat (kryolit) enligt uppföringen;
Fig 4 visar TG-kurva för Al-pulver med ytskikt av trikaliumhexafluoroaluminat enligt uppföringen;
Fig 5 visar TG-kurva för Al-pulver med ytskikt av trirubidiumhexafluoroaluminat enligt uppföringen;
Fig 6 visar TG-kurva för Al-pulver med ytskikt av tricesiumhexafluoroaluminat enligt uppföringen.
- Exempel 1.
Till en suspension av aluminiumpulver (Carlfors Bruk A100) i rent vatten vid en temperatur av 30°C tillsattes en lösning av HF och NaF i molförhållandet 1:1. Lösningens totala koncentration på fluorid var 0,5M och den totala mängden tillsatt fluorid var 2% av aluminiumets molära mängd. Fluoridlösningen tillsattes suspensionen av aluminiumpulver under kraftig omrörning. Tillsatshastigheten reglerades

- för att undvika alltför kraftig skumbildning på grund av vätgasutveckling. Så snart all fluoridlösning tillsats stoppades omrörningen och pulvrets filtrerades av och torkades. Ett ytskikt av trinatriumhexafluoroaluminat (kryolit) hade bildats på partiklarna.
- Figur 3 visar TG-kurvan för det så behandlade pulvret. Av kurvan framgår att reaktiviteten ökar vid lägre temperatur i jämförelse med obehandlat pulver (fig 1) och pulver behandlat enbart med HF (fig 2).
- 5

Förfarandet upprepades med suspensioner av aluminiumpulver i rent vatten vid temperaturer mellan 0°C och 100°C. På grund av det bildade fluoridkomplexets löslighet vid högre temperatur föredrogs en behandlingstemperatur av från 25°C till 10
10 15°C. Den tillsatta lösningens totala koncentration på fluorid varierade mellan 0,01 och 10 molar. Föredragens koncentration var 0,1-5 molar och helst 0,2-1 molar. Den totala mängden tillsatt fluorid varierade mellan 0,01% och 10% av aluminiumets molära mängd. En föredragen tillsats var 0,1-5% och helst 0,5-2%.

15
På detta sätt behandlat pulver brann 5-10 gånger snabbare än obehandlat pulver av samma kornstorlek och komform.

Exempel 2.

- 20 Upprepade behandlingar gjordes genom att suspensioner av aluminiumpulver (Carlfors Bruk A100) i rent vatten vid temperaturer från 10°C till 80°C tillsattes en lösning av HF och KF i molförhållandet 1:1. Behandlingslösningarnas totala koncentration på fluorid varierade mellan 0,1 och 5 molar och den totala mängden tillsatt fluorid var 0,1-5% av aluminiumets molära mängd. Fluoridlösningen tillsattes 25
suspensionen av aluminiumpulver under kraftig omrörning och pulvrets filtrerades av och torkades så snart all fluoridlösning tillsatts. Ett ytskikt av trikaliumhexafluoroaluminat bildades på partiklarna. Figur 4 visar TG-kurvan för ett så behandlade pulver där den totala mängden tillsatt fluorid var 2%.
- 30
På detta sätt behandlat pulver brann 10-20 gånger snabbare än obehandlat pulver av samma kornstorlek och komform.

Exempel 3.

Exempel 2 upprepades men med en behandlingslösning bestående av HF och LiF.

- 35 Figur 5 visar en TG-kurva för ett så behandlat pulver där den totala mängden tillsatt

fluorid var 2%. Pulvret brann 10-20 gånger snabbare än obehandlat pulver av samma kornstorlek och komform.

Exempel 4.

- 5 Exempel 2 upprepades men med en behandlingslösning bestående av HF och RbF. Figur 6 visar en TG-kurva för ett så behandlat pulver där den totala mängden tillsatt fluorid var 2%. Pulver brann 10-20 gånger snabbare än obehandlat pulver av samma kornstorlek och komform.

10 Exempel 5.

- Exempel 2 upprepades men med en behandlingslösning bestående av HF och CsF. Figur 7 visar en TG-kurva för ett så behandlade pulvret där den totala mängden tillsatt fluorid var 2%. Pulvret brann 10-20 gånger snabbare än obehandlat pulver av samma kornstorlek och komform.

15

Exempel 6.

- Till en suspension av aluminiumpulver (Carlfors Bruk A100) i rent vatten vid en temperatur av ca 80°C tillsattes en lösning innehållande HF och KF (i molförhållande 1:1) samt H_2SiF_6 . Fluorid/komplexfluorid-lösningen tillsattes suspensionen av aluminiumpulver under kraftig omrörning. Så snart all behandlingslösning tillsats stoppades omrörningen och pulvrets filtrerades av och torkades. Ett fluoridkomplex innehållande hexafluoroaluminat och hexafluorosilikat hade bildats på partiklarna. Tillvägagångssättet upprepades med olika temperaturer mellan 0°C och 100°C på aluminiumpulversuspensionen. Högre behandlingstemperatur gav ett tjockare

25 ytskikt.

- På detta sätt behandlat pulver brann 30-50 gånger snabbare än obehandlat pulver av samma kornstorlek och komform.

Exempel 7.

- 30 Exempel 6 upprepades men i stället för H_2SiF_6 tillsattes SiO_2 i finfördelad form i behandlingslösningen. Kiseldioxiden reagerade med övriga komponenter i behandlingslösningen och bildade hexafluorosilikat in situ. Ett fluoridkomplex av samma slag som i exempel 6 bildades på partiklarna.

35 Exempel 8.

Exempel 2 upprepades men mot slutet av behandlingen tillsattes en CaCl_2 -lösning.

Ett tjockare ytskikt bildades när CaCl_2 tillsattes behandlingslösningen än när enbart HF och KF användes vid samma temperatur. Fluoridkomplexet på partiklarna innehöll kalium- och kaliumhexafluoroaluminat. På detta sätt behandlat pulver brann

- 5 30-50 gånger snabbare än obehandlat pulver av samma kornstorlek och kornform. Restlösningen från behandlingen innehöll mycket små halter av löst hexafluoroaluminat.

Exempel 9.

- 10 Till en suspension av aluminiumpulver (Carlfors Bruk A100) i rent vatten vid en temperatur av ca 80°C tillsattes en lösning innehållande HF och KF (i molförhållande 1:1), vilken mättats med Na_3AlF_6 . Fluorid/komplexfluorid-lösningen tillsattes suspensionen av aluminiumpulver under kraftig omrörning. Så snart all behandlingslösning tillsats stoppades omrörningen och pulvrets filtrerades av och torkades.
- 15 Tillvägagångssättet upprepades vid olika temperaturer mellan 0°C och 100°C . Tjockare skikt av trinatriumhexafluoroaluminat (kryolit) erhölls när behandlingslösningen i förväg mättats med kryolit och tjocka skikt kunde åstadkommas vid höga temperaturer.
- På detta sätt behandlat pulver brann 10-20 gånger snabbare än obehandlat pulver
- 20 av samma kornstorlek och kornform.

Patentkrav:

1. Sätt att förbättra antändbarhet och brinnhastighet hos aluminiumbränslepartiklar, kännetecknat av att aluminiumbränslepartiklarna behandlas med en vattenlösning 5 av fluorvätesyra och en fluorid och/eller komplexfluorid av en alkaliometall och/eller jordalkalimetall för bildande av ett ytskikt av ett fluoridkomplex bundet till aluminiumbränslepartiklarna.
2. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att en jordalkalimetalljon tillsätts vattenlös-10 ning i slutskedet av behandlingen.
3. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att alkaliometallfluoriden är vald bland natrium-, kalium-, rubidium- och cesiumfluorid.
- 15 4. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att komplexfluoriden är ett hexafluoroaluminat eller hexafluorosilikat.
5. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att alkaliometallfluoriden är natriumfluorid och fluoridkomplexet är kryolit.
- 20 6. Sätt enligt krav 1, kännetecknat av att alkaliometallfluoriden är kaliumfluorid och fluoridkomplexet är trikaliumhexafluoroaluminat.
7. Aluminiumbränslepartiklar för användning i krut- och sprängämneskompositioner 25 och pyrotekniska satser, kännetecknat av att bränslepartiklarna har ett ytskikt av ett fluoridkomplex som åstadkommits genom behandling av aluminiumpartiklar med en vattenlösning av fluorvätesyra och en fluorid och/eller komplexfluorid av en alkali- metall och/eller jordalkalimetall.
- 30 8. Aluminiumbränslepartiklar enligt krav 1, kännetecknat av att alkaliometallfluoriden är vald bland natrium-, kalium-, rubidium- och cesiumfluorid.
9. Aluminiumbränslepartiklar enligt krav 1, kännetecknat av att komplexfluoriden är ett hexafluoroaluminat eller hexafluorosilikat.

10. Aluminiumbränslepartiklar enligt krav 1, kännetecknat av att alkalimetallfluoriden är natriumfluorid och fluorkomplexet är kryolit.
11. Aluminiumbränslepartiklar enligt krav 1, kännetecknat av att alkalimetallfluoriden
5 kaliumfluorid och fluorkomplexet är trikaliumhexafluoroaluminat.

21
22
23
24
25

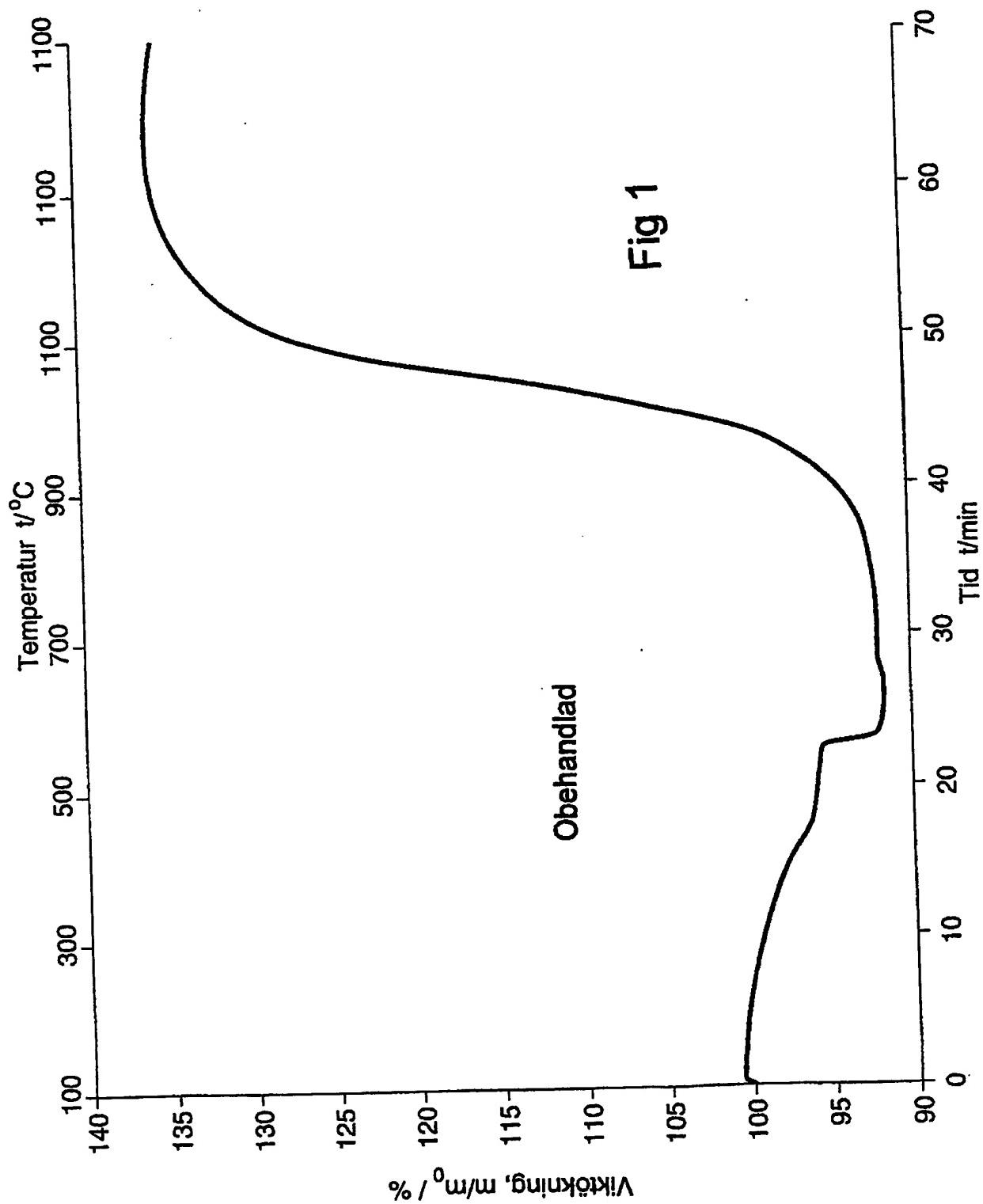
Sammandrag:

- Sätt att förbättra aluminiumbränslepartiklars brinnhastighet och antändbarhet samt
ett så modifierat aluminiumbränsle för användning i krut- och sprängämneskompo-
sitioner och pyrotekniska satser. Aluminiumbränslepartiklar behandlas med en
vattenlösning av fluorvätesyra och ett fluorid- och/eller komplexfluoridsalt av en
alkalimetall och/eller jordalkalimetall för bildande av ett ytskikt av ett fluoridkomplex
bundet till aluminiumbränslepartikeln.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
0

1/6

Fig 1



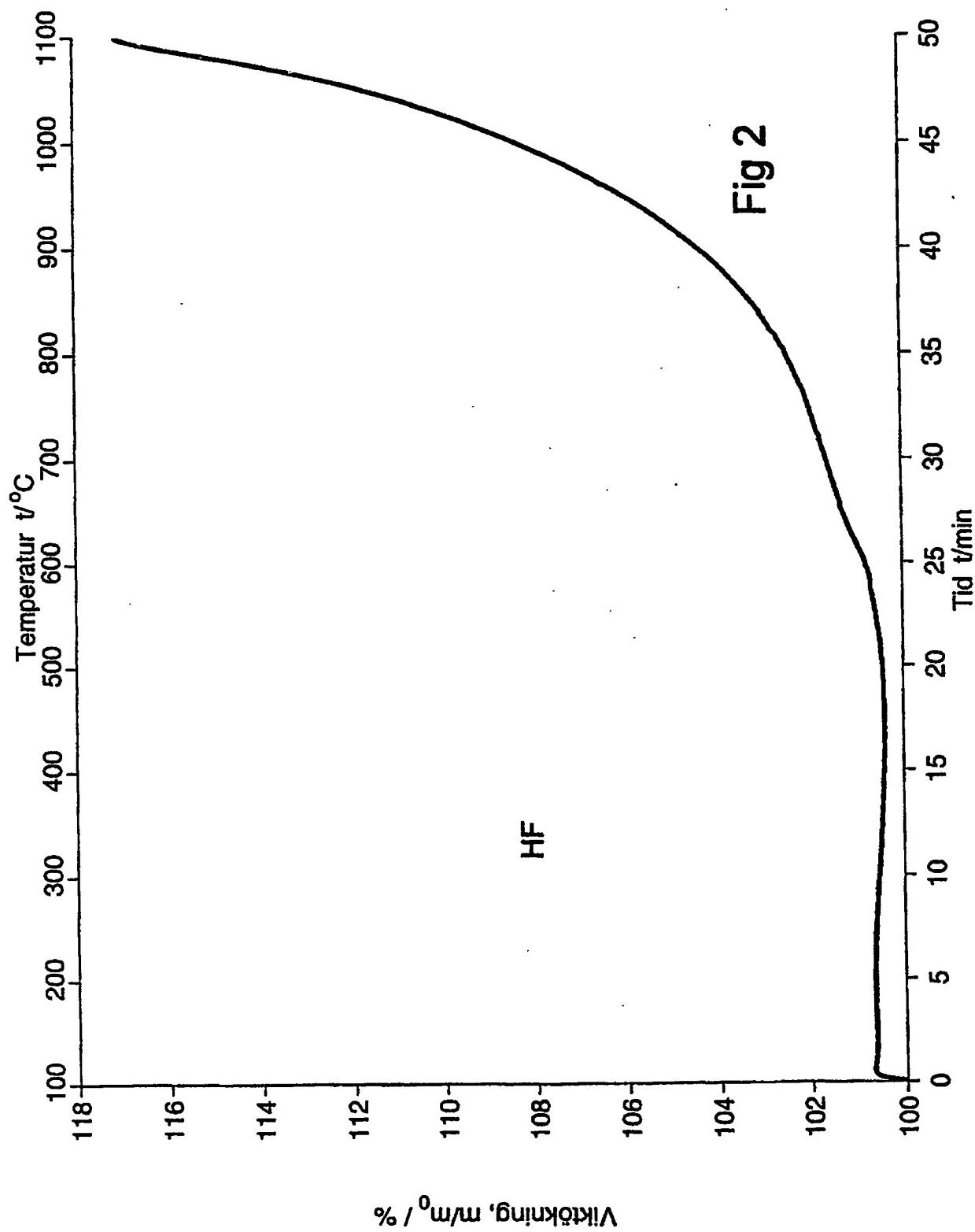
0203252011

02030310031-2

PRODUKT 1100

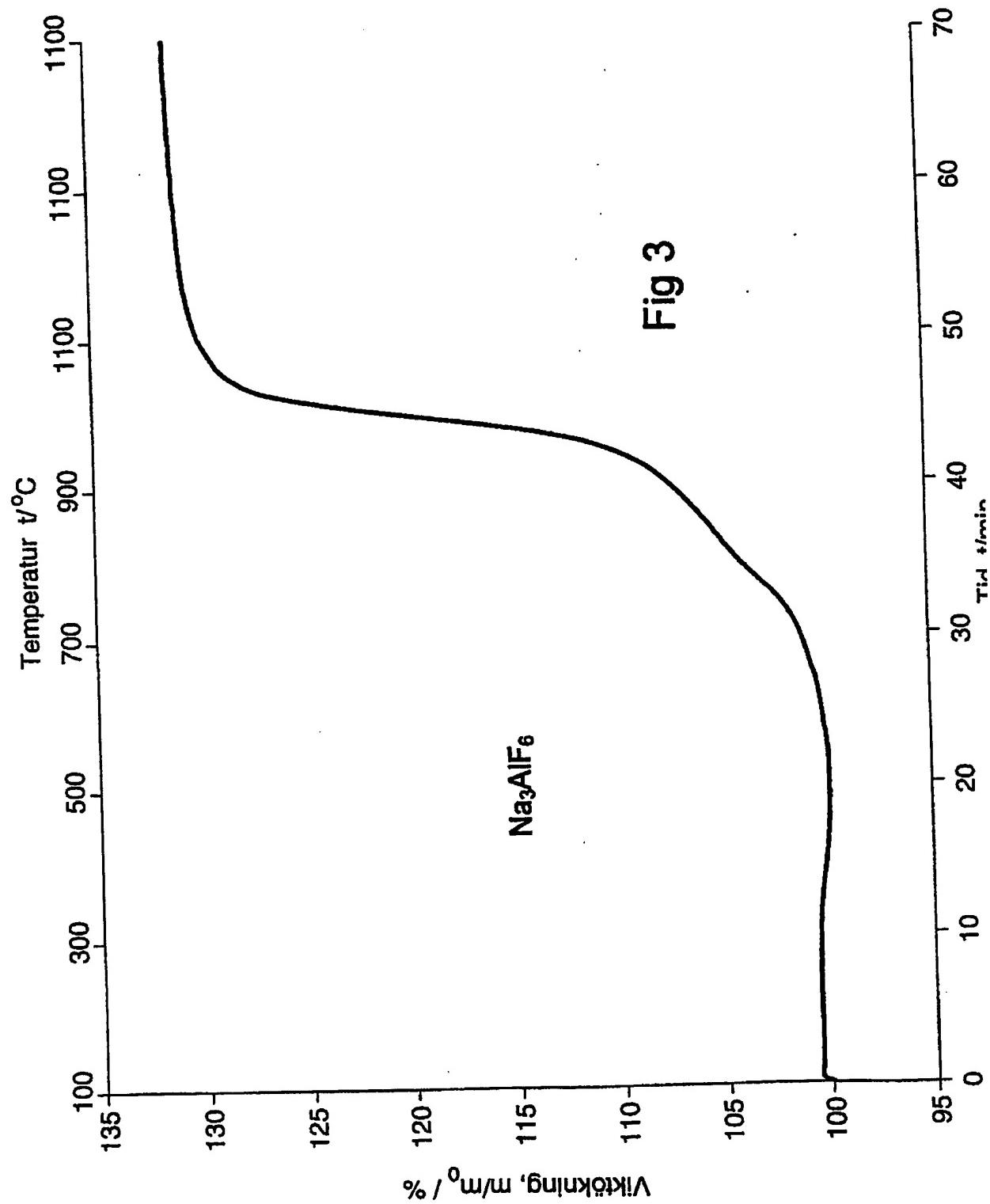
2/6

Fig 2



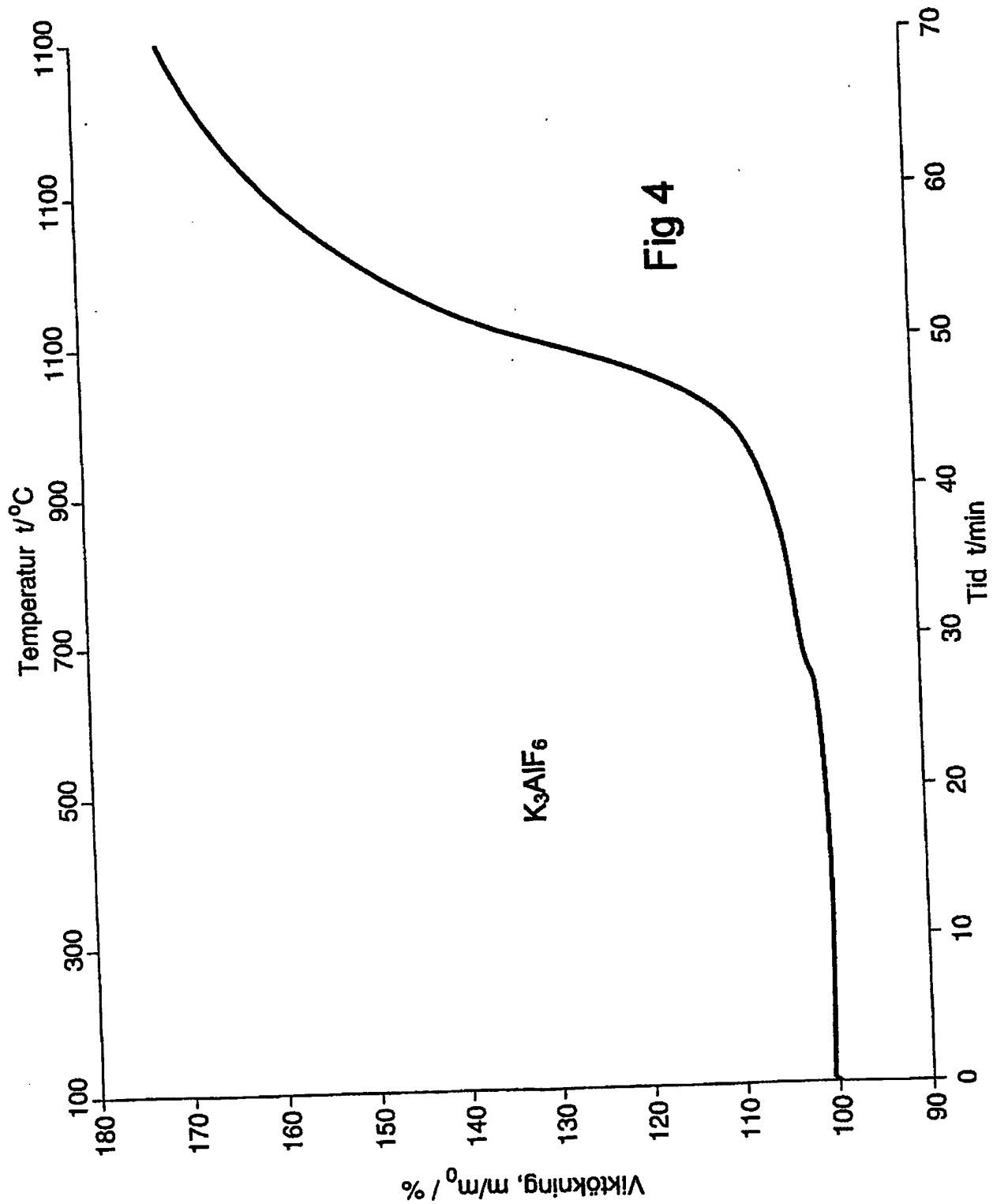
3/6

Fig 3



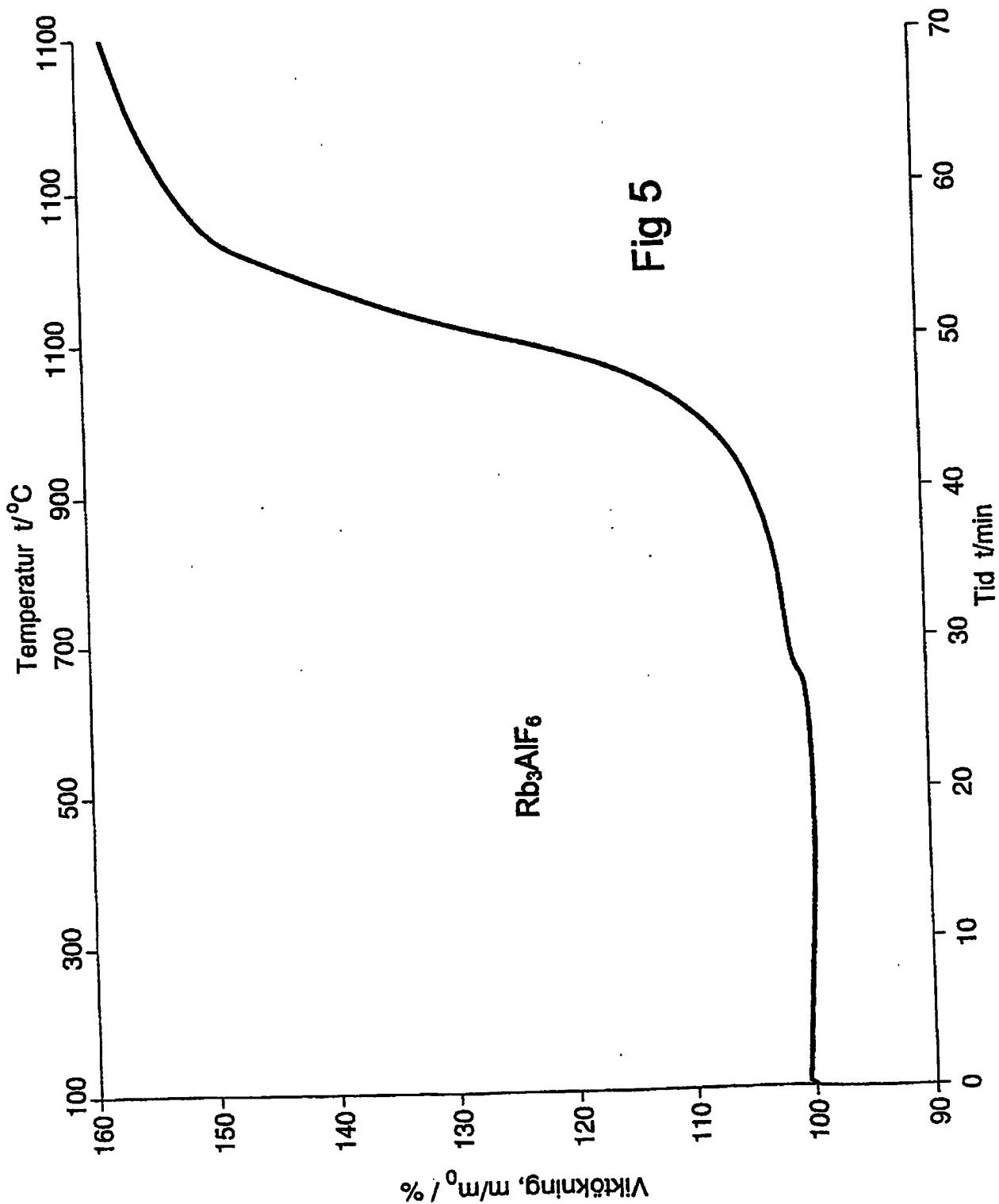
4/6

Fig 4



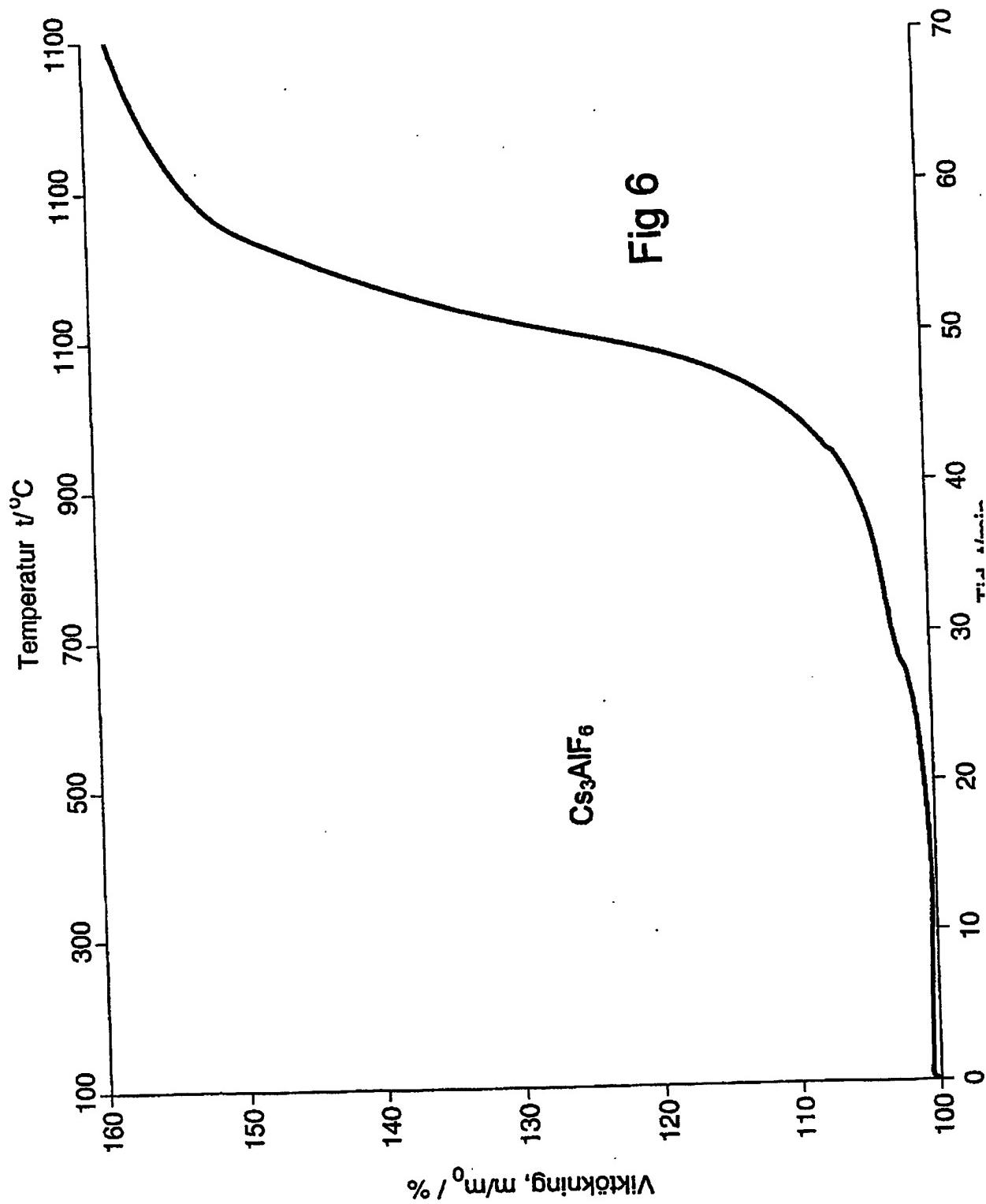
5/6

Fig 5



6/6

Fig 6



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.